

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicants: Gabriela STOIANOVICI, Loic GUILLOU and Patrick DRONIOU

Serial No.: Not yet assigned  
(National phase USA of International  
Patent Application PCT No. FR00/002197  
filed July 31, 2000; Claiming Priority of  
French Appln. No. FR 99 10087, filed August 3, 1999)

Filed: (on even date herewith)

For: **STOPPER INCORPORATING A COMPOSITION OR PREBLEND  
BASED ON VOLATILE CORROSION INHIBITORS**

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Dear Sir:

A formal claim for the benefit of priority of the filing date of August 3, 1999 of prior French Patent Application No. FR 99 10087, referred to in the Declaration and Power of Attorney document as required by 37 C.F.R. 1.63, is hereby requested for the above-identified application.

Acknowledgment of this Claim of Priority by the Examiner and/or the Office in the next official communication mailed from the U.S. Patent and Trademark Office, is respectfully requested.

Respectfully submitted,

Gabriela STOIANOVICI, Loic GUILLOU  
and Patrick DRONIOU

Jan. 17, 2002  
Date

By:

Michael O. Sturm  
Michael O. Sturm  
Reg. No. 26,078

HENDERSON & STURM LLP  
206 Sixth Avenue, Suite 1213  
Des Moines, Iowa 50309-4076  
Telephone: (202) 296-3854  
Telefax: (202) 223-9606



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
8 février 2001 (08.02.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 01/09265 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: C09K 3/10,  
C23F 11/02

(74) Mandataires: KOCH, Gustave etc.; Cabinet Plasseraud,  
84, rue d'Amsterdam, F-75440 Paris (FR).

(21) Numéro de la demande internationale:  
PCT/FR00/02197

(81) États désignés (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,  
DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,  
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Date de dépôt international: 31 juillet 2000 (31.07.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:  
99/10087 3 août 1999 (03.08.1999) FR

(84) États désignés (*régional*): brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*):  
HENKEL KGAA [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40191  
Düsseldorf-Holthausen (DE).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*):  
STOIANOVICI, Gabriela [RO/FR]; 2, rue du Général  
Leclerc, F-95210 Saint-Gratien (FR). GUILLOU, Loïc  
[FR/FR]; 25 A, rue Derain, F-78400 Chatou (FR).  
DRONIOU, Patrick [FR/FR]; 5 ter, rue Tilly, F-92700  
Colombes (FR).

Publiée:

— Avec rapport de recherche internationale.

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.*

(54) Title: PLUG USING A COMPOSITION OR PRE-MIXTURE BASED ON VOLATILE CORROSION INHIBITORS

(54) Titre: BOUCHON METTANT EN OEUVRE UNE COMPOSITION OU PREMELANGE A BASE D'INHIBITEURS DE  
CORROSION VOLATILS

(57) Abstract: The invention concerns a plug based on polymers characterised in that it uses a composition or pre-mixture based on volatile corrosion inhibitors comprising in an efficient amount at least a structuring agent consisting of a solid or pasty substance whereof the melting point is between 40 and 110 °C, preferably between 50 and 90 °C. The invention also concerns the use of said plug for internally protecting hollow metal parts against corrosion.

(57) Abrégé: L'invention a pour objet un bouchon à base de polymères caractérisé par le fait qu'il met en oeuvre une composition ou prémélange à base d'inhibiteurs de corrosion volatils qui comporte une quantité efficace d'au moins un agent structurant constitué par une substance solide ou pâteuse dont le point de fusion est de 40 à 110 °C, de préférence de 50 à 90 °C. Elle vise également l'utilisation du susdit bouchon pour la protection interne de pièces métalliques creuses contre la corrosion.

WO 01/09265 A1



**BOUCHON METTANT EN OEUVRE UNE COMPOSITION OU PRÉMÉLANGE  
À BASE D'INHIBITEURS DE CORROSION VOLATILS**

5 L'invention a pour objet des bouchons à base de polymères et dont l'un des composants est constitué par une composition ou prémélange à base d'inhibiteurs de corrosion volatils.

10 Elle vise également l'utilisation des susdits bouchons pour la protection interne de pièces métalliques creuses contre la corrosion.

Dans la présente invention, par "bouchons" on entend toute pièce capable d'obstruer l'ouverture d'une pièce creuse, telle que des bouchons, des capsules, des corps filetés, utilisés pour la protection anticorrosion volatile localisée de certaines parties internes, creuses des pièces métalliques.

15 La matière constitutive des bouchons qui est à base de polymères et dont l'un des composants est constitué par une composition ou prémélange à base d'inhibiteurs de corrosion volatils, a été utilisée pour préparer des articles d'emballage.

20 Il est en effet connu d'utiliser des inhibiteurs de corrosion volatils lorsqu'il s'agit de protéger contre la corrosion des pièces métalliques sensibles à la corrosion, notamment celles qui sont en acier doux à basse teneur en carbone et qui, une fois usinées, sont expédiées telles quelles à leur lieu de destination par container maritime en vue d'une finition sur place, notamment par peinture; les risques de corrosion sont alors considérables, notamment lorsque les pièces en question sont acheminées vers les zones chaudes et humides.

25 Par exemple, lorsque les pièces métalliques à protéger sont emballées dans des pellicules, les ICV sont incorporés dans la matière constitutive de ces pellicules; étant donné que ces pellicules peuvent se trouver en contact

30

35

direct avec la surface des pièces à protéger, des inhibiteurs de corrosion agissant par contact sont également incorporés dans la masse constitutive de ces pellicules.

5 Les inhibiteurs de corrosion volatils offrent, dans ces conditions, une très bonne protection contre la corrosion et présentent l'avantage de permettre d'éviter d'avoir recours aux techniques conventionnelles de protection des pièces métalliques; ces techniques conventionnelles consistent en l'application de peintures, 10 vernis, plastiques, cires, graisses et huiles qu'il convient d'éliminer avant la finition sur place, ce qui entraîne des coûts supplémentaires et des pollutions.

15 Les inhibiteurs de corrosion volatils, généralement désignés par ICV, mettent en œuvre des additifs dont la tension de vapeur peut être considérée comme non négligeable à la température d'utilisation, (par exemple, de l'ordre de  $10^{-5}$  à  $10^{-1}$  mm Hg, à 20 °C), et qui sont capables d'inhiber la corrosion des métaux.

~~Les ICV agissent grâce au fait qu'ils sont véhiculés~~  
20 sous forme de vapeur jusqu'à la surface métallique à protéger, pour y être adsorbés ou bien dissous dans une éventuelle eau de condensation.

25 On connaît également des produits qui sont classés par extension dans les ICV en raison du fait qu'un de leurs produits de réaction présente une tension de vapeur adéquate. Ainsi, par exemple, le nitrite de sodium, en présence d'ions d'ammonium, peut former du nitrite d'ammonium qui est relativement volatil. Le nitrite de sodium de départ est alors considéré comme un ICV.

30 Il est parfois nécessaire de ne protéger contre la corrosion que des parties internes de pièces métalliques creuses de dimensions importantes et de géométrie complexe, notamment des cavités, parties filetées ou trous tubulaires. Des bouchons conformes à cette invention, à base de 35 polymères et éventuellement d'autres agents structurants,

mis en forme par les techniques habituelles de l'industrie des polymères (extrusion, injection, thermoformage) permettent d'obstruer les ouvertures des pièces métalliques et leur apportent la protection localisée nécessaire, minimisant considérablement les coûts.

Pour incorporer les ICV dans la matière constitutive des emballages, notamment des pellicules qui sont souvent à base de polymères thermoplastiques, il est connu de réaliser des mélanges directs des poudres d'ICV avec les polymères et de former directement par extrusion ou injection les articles en question.

A la température d'extrusion qui est d'environ 160°C pour le polyéthylène basse densité et de 240°C pour le polypropylène, les ICV ont une volatilité extrêmement importante qui conduit, dans le cas d'articles de faible épaisseur, à l'apparition d'une forte porosité et à un fort risque de dégradation et/ou de décomposition avec élimination d'au moins une partie des ICV. L'efficacité du point de vue anticorrosion de tels articles est donc fortement diminuée par suite de la perte de matières actives.

Pour remédier à cet inconvénient, c'est-à-dire pour limiter la perte en ICV pendant la préparation proprement dite des articles, il a été proposé d'avoir recours à des prémélanges contenant les ICV, c'est-à-dire à des concentrés de matière active dispersée dans des supports tels que des polymères, des solvants et des plastifiants; les prémélanges à base de polymères (Brevet BR-A-9001035) présentent l'avantage général d'être homogènes et de manipulation facile; ces prémélanges sont ensuite incorporés dans les polymères en vue de la préparation des articles.

Etant donné, toutefois, que les températures utilisées au moment de la préparation des prémélanges sont souvent supérieures à 150°C, on assiste à la dégradation au moins partielle desdits prémélanges; ainsi et à titre



d'exemple, on signale que le nitrite de dicyclohexylamin ,  
mélangé et extrudé avec du polyéthylène à 160°C, conduit à  
des granulés de prémélange qui présentent une coloration  
jaune foncé, caractéristique d'une forte dégradation, c'est-  
à-dire d'une perte d'activité.

Pour éviter ces dégradations excessives à la  
chaleur, on a proposé d'avoir recours à des prémélanges  
liquides, à base d'huile, qui ne nécessitent pas de passage  
à des températures élevées lors de leur fabrication (brevet  
US-A-4 913 874).

Mais étant donné que les ICV sont peu fréquemment  
solubles dans ces milieux huileux, il s'ensuit une  
hétérogénéité des prémélanges obtenus et l'apparition de  
difficultés dues à des sur-concentrations ou des sous-  
concentrations locales lors de leur incorporation ultérieure  
dans les polymères à partir desquels sont constitués les  
articles.

On a également proposé de remédier à cet  
inconvenient en ayant recours à des prémélanges liquides  
sous forme de solutions solvantées ou huileuses comportant  
les ICV, prémélanges qui ne sont pas incorporés lors de  
l'extrusion, mais appliqués sur des films par pulvérisation,  
formant ainsi, après l'évaporation du solvant, soit une  
couche poudreuse d'ICV (brevet DE 3 417 149 A1), soit une  
couche huileuse contenant les ICV (brevet GB 2 188 274 A).

L'inconvénient de ces prémélanges réside dans le  
fait que les ICV ne sont pas emprisonnés dans une matrice  
imposant une libération lente, la protection obtenue étant  
donc de courte durée. Par ailleurs, l'adhérence des couches  
déposées sur les articles est faible et conduit à des pertes  
lors des manipulations et à l'obligation de nettoyer les  
pièces devant être protégées, ce que l'on veut précisément  
éviter.

L'invention a pour but de fournir des bouchons à  
base de polymères mettant en oeuvre au moins une composition



à base d'ICV répondant mieux que celles qui existent déjà aux divers desiderata de la pratique.

5 L'invention a également pour but de proposer de nouvelles utilisations de ces bouchons à base d'ICV, telles que la protection partielle et localisée de certaines parties internes de pièces métalliques creuses.

10 Et la Société Demanderesse a eu le mérite de trouver, à l'issue de recherches approfondies, que ces buts étaient atteints dès lors que l'on a recours à des bouchons à base de polymères mettant en oeuvre une composition à base d'inhibiteurs de corrosion volatils qui comporte des agents structurants propres à permettre la préparation d'un prémélange à des températures suffisamment basses pour limiter au maximum la libération et/ou la dégradation des  
15 ICV pendant cette préparation.

En conséquence, les bouchons conformes à l'invention, à base de polymères sont caractérisés par le fait qu'ils mettent en oeuvre une composition à base d'inhibiteurs de corrosion volatils qui comporte une  
20 quantité efficace d'au moins un agent structurant, constitué par une substance solide ou pâteuse dont le point de fusion est de 40 à 110°C, de préférence de 50 à 90°C, ce grâce à quoi la libération et/ou la dégradation des ICV au moment de la formation de la composition ou prémélange est limitée au  
25 maximum.

Selon un mode de réalisation avantageux, la composition mise en oeuvre dans les bouchons conformes à l'invention comprend de 1 à 90%, de préférence de 20 à 60% en poids d'au moins un inhibiteur de corrosion volatil et d  
30 10 à 99%, de préférence de 40 à 80% d'au moins un agent structurant constitué par une substance solide ou pâteuse dont le point de fusion est de 40 à 110°C, de préférence de 50 à 90°C.

35 Selon un autre mode de réalisation avantageux, la composition mise en oeuvre dans les bouchons conformes à

l'invention comprend au moins un agent structurant choisi dans le groupe de ceux comprenant les composés aliphatiques et/ou résineux, solides ou pâteux, à bas point de fusion compris entre 40 et 110°C, de préférence entre 50 et 90°C.

5            Selon un autre mode de réalisation avantageux de la composition mise en oeuvre dans les bouchons conformes à l'invention, l'agent structurant est choisi dans le groupe comprenant les composés organiques aliphatiques mono- ou polyfonctionnels, linéaires et/ou peu ramifiés avec des  
10 chaines hydrocarbonées ayant au moins 10 atomes de carbone, dont notamment:

          - les acides mono- ou dicarboxyliques, éventuellement oxydés, saturés ou insaturés, leurs esters et leurs sels,  
          - les acides phosphoriques, sulfoniques et  
15 phosphoniques, leurs esters avec les alcools et leurs sels de métaux alcalins, alcalino-terreux, de zinc, d'aluminium et/ou d'amines organiques,

          - les composés cycliques ou acycliques du groupe  
~~compréhendant les composés cycliques ou acycliques du groupe~~  
20 amides et les acétals,

          - les alcools supérieurs, primaires ou secondaires, cycliques ou acycliques, éventuellement polyalcoylés, à chaîne hydrocarbonée ayant au moins 10 atomes de carbone,  
          - les hydrocarbures aliphatiques linéaires et/ou peu  
25 ramifiés, notamment les paraffines et les isoparaffines,  
          - les polyoléfines et leurs copolymères à faibles masses moléculaires de 3000 à 20000 g/mole.

          - les polyglycols, notamment les polyéthylèneglycols de masse moléculaire de 2000 à 10000 g/mole.

30            Selon un autre mode de réalisation avantageux de la composition mise en oeuvre dans les bouchons conformes à l'invention, l'agent structurant est choisi dans le groupe comprenant les composés résineux ayant une structure polymérique et/ou cyclique et pouvant contenir, en  
35 proportion minoritaire, des dérivés aromatiques et des

terpènes cycliques.

Selon un autre mode de réalisation avantageux de la composition conforme à l'invention, l'agent structurant est choisi dans le groupe de ceux identifiés dans le tableau A ci-après et dont certains sont des cires ou huiles d'origine naturelle ou synthétique.

**TABEAU A**

Origine de l'agent structurant	Nature chimique majoritaire de l'agent structurant	Nom de l'agent structurant	Point de fusion (°C)	Densité à 25°C ASTM D 1298	Indice de pénétration à 25°C ASTM D 1321
Naturelle	Ester (cirotate de myricyle)	Carnauba	83-86	0,995	—
	Ester (palmitate de myricyle)	Cire d'abeilles	62-65	0,955	—
Minérale	Hydrocarbures paraffiniques (mélange)	Paraffine	50-60	0,900	15
	Hydrocarbures isoparaffiniques et naphthéniques	Cire micro-cristalline	69	0,930	29
	Hydrocarbures aliphatiques (mélange)	Pétrolatum	70-72	0,910/20°C	43-45
Synthétique	Polyéthylène	Cire de polyéthylène	88	0,930	6,5
	Hydrocarbures isoparaffiniques oxydés	Cire micro-cristalline oxydée	85	—	13
	Ester phosphorique d'alcools gras C <sub>16</sub> /C <sub>18</sub>	—	83-89	0,998	—
	Polyéthylèneglycol	Polyéthylène-glycol 4000	57-59	1,112/99°C	—

Selon un autre mode de réalisation avantageux, la composition mise en oeuvre dans les bouchons conformes à l'invention comprend au moins un inhibiteur de corrosion

volatil choisi dans le groupe comprenant:

- 5       - les dérivés azotés et notamment, d'une part, les amines aliphatiques, aromatiques, acycliques ou cycliques dont la dicyclohexylamine, la cyclohexylamine, la morpholine, la diisopropylamine et la benzylamine, leurs sels organiques dont les benzoates, carbamates, laurates, caprylates, succinates ou minéraux dont les nitrites, nitrates, carbonates, phosphates, phosphites et, d'autre part, les hétérocycles dont l'imidazole et ses dérivés, les triazoles et leurs dérivés, ainsi que l'hexaméthylène-tétramine,
- 10       - les dérivés oxydo azotés dont les sels des métaux alcalins ou alcalino-terreux de l'acide nitreux et
- 15       - les dérivés benzoïques de ces métaux tels que le benzoate de sodium.

Il est possible de faire comporter à la composition mise en oeuvre dans les bouchons conformes à l'invention et/ou aux bouchons un ou plusieurs adjuvants choisis dans le

~~groupe comprenant:~~

- 20       - les agents antioxydants et/ou inhibiteurs de dégradation dont le bis-phénol A, le butyl-hydroxy-toluène, le di-tert-butyl-phosphite, le trinonyl-phénoxy-phosphite, le dilauryl-thio-dipropionate,
- 25       - les agents anti-UV absorbeurs dont les benzo-triazoles, triazines, hydroxybenzophénones et inhibiteurs radicalaires dont les AES ou Amines à Empêchement Stérique et HALS ou "Hindered Amine Light Stabilizer" en langue anglaise,
- 30       - les agents antistatiques externes dont les éthers phosphoriques d'alcools éthoxylés et les chlorures d'amines éthoxylées, ou internes dont les amines grasses éthoxylées, les polyols éthoxylés et les alkylsulfonates,
- 35       - les agents lubrifiants externes ou internes dont les paraffines, les alcools gras, les acides gras, les esters d'acides et d'alcools gras et les amides,

- les agents plastifiants dont le dioctylphtalate, le tricrésylphosphate et les diesters d'acides aliphatiques,

- les pigments minéraux dont  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbCrO}_4$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ , les pigments organiques dont les dérivés azoïques, phtalocyanines ou antraquinoniques et

- les agents ignifugeants dont les composés bromés et chlorés du phosphore, les hydrures des composés d'Al, Mg et Zn, ainsi que les oligomères époxy,

- les charges minérales dont les craies et les carbonates, les talcs, les argiles, les silices.

Ces adjuvants peuvent aussi être ajoutés seulement au moment de l'incorporation de la composition dans le polymère à partir duquel sont fabriquées des bouchons conformes à l'invention ou dans l'agent structurant à partir duquel sont fabriqués les bouchons conformes à l'invention.

Ces bouchons sont caractérisés par le fait qu'au moins l'un de leurs composants est constitué par une composition décrite ci-dessus et qu'ils sont préparés à partir d'au moins un polymère qui entre pour au moins 50% en poids dans leur constitution.

Les susdits polymères qui entrent pour au moins 50% en masse dans la constitution des bouchons conformes à l'invention peuvent être choisis parmi ceux du groupe comprenant:

- les polyoléfines dont les polyéthylènes, le polypropylène, le polybutène et leurs copolymères avec un ou plusieurs monomères insaturés dont l'acétate de vinyle, l'acide acrylique et ses esters avec des alcools à courte chaîne carbonée,

- le polychlorure de vinyle et ses copolymères, les copolymères acryliques et leurs dérivés, et

- les polyamides, les polystyrènes, les polycarbonates, les polyesters, les polyuréthanes, les caoutchoucs dont le caoutchouc naturel, le styrène-butadiène et le polychloroprène.



10 minutes.

Les 333 g du mélange ainsi obtenu qui constitue un prémélange [1b], sont déversés pour refroidissement sur une écailleuse de laboratoire maintenue à 10°C, puis découpés en

300 g de prémélange [1b] sont mélangés à froid et d'une manière homogène avec 5,7 kg de polyéthylène basse densité ( $d=0,925 \text{ g/cm}^3$  et indice de fluidité IF=20 g/ 10 minutes); le mélange obtenu est injecté à une température variant entre 145 et 160°C dans un moule à nid refroidi à 40°C, monté sur une machine d'injection KRAUSS MAFFEI série C - 40 t, à fermeture hydraulique (400 kN) et qui travaille à une cadence de 30 coups/minute; le temps de séjour de la matière fondue dans chacune des six zones du cylindre est de 15,6 secondes.

On obtient comme article fini des capsules ICV de couleur jaune, désignées [1c], de 20 mm de diamètre, de 1 à 3 mm d'épaisseur et de masse de 1 g, utilisées pour la protection des cavités et des parties internes des moteurs automobiles.

L'efficacité anticorrosion volatile de ces capsules ICV [1c] a été testée sur des éprouvettes en acier doux, sous forme de plots; le test utilisé met en oeuvre deux capsules et correspond à la norme nord-américaine FED-STD 101, méthode 4031B.

Cette méthode d'essai consiste à disposer un plot d'acier dans une atmosphère confinée chargée d'ICV libéré à partir de la pellicule, puis à provoquer par refroidissement contrôlé une condensation à la surface du plot afin de provoquer une éventuelle oxydation après un temps déterminé. Le degré d'enrouillement indique l'efficacité anti-corrosion du bouchon à l'égard du matériau constituant le plot.

A l'issue de ce test, on constate que le plot en acier protégé par les vapeurs inhibitrices de corrosion qui se sont dégagées des deux capsules ICV [1c] ne présente pas

Le procédé de préparation de ces bouchons comporte, en général, successivement une étape de préparation d'une composition ou prémélange à base d'inhibiteurs de corrosion volatils conforme à l'invention et une étape subséquente au cours de laquelle le prémélange est incorporé à un des susdits polymères, les bouchons étant obtenus notamment par extrusion, moulage, moulage par injection ou thermoformage à partir du mélange comprenant le prémélange et le polymère.

Les bouchons sont utilisés pour la protection des parties internes de pièces métalliques creuses sensibles à la corrosion, lors de leur transport ou de leur stockage, ~~sans qu'il soit appliqué un traitement de protection~~ complémentaire à ces pièces.

L'invention pourra être encore mieux comprise à l'aide des exemples non limitatifs qui suivent et qui concernent des modes de réalisation avantageux.

#### EXEMPLE 1

En vue de la préparation d'un ICV, 70 g de nitrite de sodium, 17,5 g de benzotriazole et 12,5 g de benzoate d'ammonium sont mélangés puis micronisés dans un microniseur à jet d'air pour donner 100 g de mélange poudreux homogène désigné par [1a] et ayant une granulométrie moyenne comprise entre 1 et 15  $\mu\text{m}$ ; cette poudre constitue un ICV.

Dans une cuve chauffante munie d'une agitation tournante et raclante, 226 g de la paraffine définie dans le tableau A sont fondus à 65°C, puis 100 g de poudre [1a] sont incorporés dans la masse fondue et soigneusement dispersés.

On ajoute ensuite 2 g d'agent anti-UV (commercialisé sous la marque TINUVIN 622 LD par Ciba Geigy), 2 g d'agent antioxydant - inhibiteur de dégradation (commercialisé sous la marque CHIMASSORB 944 LD par Ciba Geigy) et 3 g de colorant jaune Colour Index PY10401/70.

La dispersion est réalisée sous agitation à une vitesse comprise entre 300 à 500 tours/minute, pendant



d'oxydation sur sa surface.

Le même test a été réalisé, à titre de comparaison, en utilisant des capsules "témoin", désignées par [1d], qui sont identiques en tout point aux capsules [1c], hormis le fait qu'elles ne contiennent pas l'ICV identifié plus haut [1b]; les 100 g de poudre [1a] qui rentrent dans la composition du prémélange [1b] ont été remplacés par 100 g de charge minérale à base de carbonate de calcium.

A l'issue du test, le plot protégé par les capsules témoin [1d] est complètement attaqué : on observe de nombreuses piqûres et de la rouille sur 100% de sa surface.

## EXEMPLE 2

En vue de la préparation d'un ICV, 300 g de prémélange [1b] défini dans l'exemple 1, sont mélangés à froid et d'une manière homogène avec 5,7 kg de polyéthylène basse densité ( $d=0,925 \text{ g/cm}^3$  et indice de fluidité IF=20 g/10 minutes); le mélange obtenu est injecté à une température

monté sur une machine d'injection KRAUSS MAFFEI série C - 40 t, à fermeture hydraulique (400 kN) et qui travaille à une cadence de 60 coups/minute; le temps de séjour de la matière fondue dans chacune des six zones du cylindre est de 9,9 secondes.

On obtient comme article fini des bouchons ICV d couleur jaune, désignés [2c], de 55 mm de diamètre, de 1,5 mm d'épaisseur et de 6,5 g de masse, utilisés pour la protection des cavités et des parties filetées des moteurs automobiles.

L'efficacité anticorrosion volatile de ces bouchons ICV [2c] a été testée sur des éprouvettes en acier doux, sous forme de plots; le test utilisé met en jeu un tiers du bouchon, soit 2,2 g et correspond à la norme nord-américaine FED-STD 101, méthode 4031B, décrit dans l'exemple 1.

A l'issue de ce test, on constate que le plot en

acier protégé par les vapeurs inhibitrices de corrosion qui se sont dégagées du bouchon ICV [2c] ne présente pas d'oxydation sur sa surface.

5 Le même test a été réalisé, à titre de comparaison, en utilisant un bouchon "témoin", désigné par [2d], qui est identique en tout point au bouchon [2c], hormis le fait qu'il ne contient pas l'ICV identifié plus haut [1b]; les 100 g de poudre [1a] qui rentrent dans la composition du prémélange [1b] ont été remplacés par 100 g de charge  
10 minérale à base de carbonate de calcium.

A l'issue du test, le plot protégé par le bouchon ~~témoin~~ [2d] est ~~complètement attaqué~~: on observe de nombreuses piqûres et de la rouille sur 100% de sa surface.

**REVENDICATIONS**

1. Bouchon à base de polymères caractérisé par le fait qu'il met en oeuvre une composition ou prémélange à base d'inhibiteurs de corrosion volatils qui comporte une quantité efficace d'au moins un agent structurant constitué par une substance solide ou pâteuse dont le point de fusion est de 40 à 110°C, de préférence de 50 à 90°C.

2. Bouchon selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il met en oeuvre une composition ou prémélange comprenant de 1 à 90%, de préférence de 20 à 60% en poids d'au moins un inhibiteur de corrosion volatil et de 10 à 99%, de préférence de 40 à 80% d'au moins un agent structurant constitué par une substance solide ou pâteuse dont le point de fusion est de 40 à 110°C, de préférence de 50 à 90°C.

caractérisé par le fait qu'il met en oeuvre une composition ou prémélange dont l'agent structurant ou pâteux est choisi dans le groupe comprenant les composés aliphatiques et/ou résineux, solides ou pâteux, à bas point de fusion compris entre 40 et 110°C, de préférence entre 50 et 90°C.

4. Bouchon selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait qu'il met en oeuvre une composition ou prémélange dont l'agent structurant solide ou pâteux est choisi dans le groupe de ceux comprenant les composés aliphatiques, mono- ou polyfonctionnels, linéaires et/ou peu ramifiés avec des chaînes hydrocarbonées ayant au moins 10 atomes de carbone.

5. Bouchon selon la revendication 4, caractérisé par le fait qu'il met en oeuvre une composition ou

prémélange dont l'agent structurant est choisi dans le groupe comprenant:

- les acides mono- ou dicarboxyliques, éventuellement oxydés, saturés ou insaturés, leurs esters et leurs sels,
- 5       - les acides phosphoriques, sulfoniques et phosphoniques, leurs esters avec les alcools et leurs sels de métaux alcalins, alcalino-terreux, de zinc, d'aluminium et/ou d'amines organiques,
- 10       - les composés cycliques ou acycliques du groupe comprenant les lactones, les cétones, les aldéhydes, les amides et les acétals,
- les alcools supérieurs, primaires ou secondaires, cycliques ou acycliques, éventuellement polyalcooxylés, à chaîne hydrocarbonée ayant au moins 10 atomes de carbone,
- 15       - les hydrocarbures aliphatiques linéaires et/ou peu ramifiés, notamment les paraffines et les isoparaffines,
- les polyoléfines et leurs copolymères à faibles masses moléculaires de 3000 à 20000 g/mole,
- 20       - les polyglycols, notamment les polyéthylèneglycols de masse moléculaire de 2000 à 10000 g/mole.

6. Bouchon selon la revendication 4, caractérisé par le fait qu'il met en oeuvre une composition ou prémélange dont l'agent structurant est choisi dans le groupe comprenant les composés résineux ayant une structure polymérique et/ou cyclique et pouvant contenir, en proportion minoritaire, des dérivés aromatiques et des terpènes cycliques.

30       7. Bouchon selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait qu'il met en oeuvre une composition ou prémélange dont l'agent structurant est choisi dans le groupe de ceux identifiés dans le tableau A ci-après et dont certains sont des cires d'origine naturelle ou synthétique:

TABLEAU A

Origine de l'agent structurant	Nature chimique majoritaire de l'agent structurant	Nom de l'agent structurant	Point de fusion (°C)	Densité à 25°C ASTM D 1298	Indice de pénétration à 25°C ASTM D 1321
Naturelle	Ester (cirotate de myricyle)	Carnauba	83-86	0,995	—
	Ester (palmitate de myricyle)	Cire d'abeilles	62-65	0,955	—
Minérale	Hydrocarbures paraffiniques (mélange)	Paraffine	50-60	0,900	15
	Hydrocarbures isoparaffiniques et naphtériques	Cire micro-cristalline	69	0,930	29
	Hydrocarbures aliphatiques (mélange)	Pétrolatum	70-72	0,910/20°C	43-45
	Polyéthylène	Cire de polyéthylène	88	0,930	6,5
	Hydrocarbures isoparaffiniques	Cire micro-cristalline	85	—	13
Synthétique					
	Ester phosphorique d'alcools gras C <sub>16</sub> /C <sub>18</sub>	—	83-89	0,998	—
	Polyéthylèneglycol	Polyéthylène-glycol 4000	57-59	1,112/99°C	—

10 8. Bouchon selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait qu'il met en oeuvre une composition ou prémélange comprenant au moins un inhibiteur de corrosion volatil choisi dans le groupe comprenant:

- 15 - les dérivés azotés et notamment, d'une part, les amines aliphatiques, aromatiques, acycliques ou cycliques dont la dicyclohexylamine, la cyclohexylamine, la morpholine, la diisopropylamine et la benzylamine, leurs sels organiques dont les benzoates, carbamates, laurates, caprylates, succinates ou minéraux dont les nitrit s,

nitrates, carbonates, phosphates, phosphites et, d'autre part, les hétérocycles dont l'imidazole et ses dérivés, les triazoles et leurs dérivés, ainsi que l'hexaméthylène-tétramine,

- 5           - les dérivés oxydo azotés dont les sels des métaux alcalins ou alcalino-terreux de l'acide nitreux et  
          - les dérivés benzoïques de ces métaux tels que le benzoate de sodium.

10           9. Bouchon selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait qu'il est constitué par au moins un polymère qui entre pour au moins 50% en poids dans sa constitution et qui peut être choisi parmi ceux du groupe comprenant :

- 15           - les polyoléfines dont les polyéthylènes, le polypropylène, le polybutène et leurs copolymères avec un ou plusieurs monomères insaturés dont l'acétate de vinyle, l'acide acrylique et ses esters avec des alcools à courte chaîne carbonée,  
20           - le polychlorure de vinyle et ses copolymères, les copolymères acryliques et leurs dérivés, et  
          - les polyamides, les polystyrènes, les polycarbonates, les polyesters, les polyuréthanes, les caoutchoucs dont le caoutchouc naturel, le styrène-butadiène et le  
25           polychloroprène.

30           10. Bouchon selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait qu'il est mis en oeuvre par tout procédé approprié dont le moulage, le moulage par injection, l'extrusion ou le thermoformage.

11. Utilisation des bouchons selon l'une des revendications 1 à 10 pour la protection des parties internes de pièces métalliques creuses contre la corrosion.





A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C09K3/10 C23F11/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C09K C23F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 677 177 A (SHIBANAI ICHIRO ET AL) 30 June 1987 (1987-06-30) the whole document ---	1,7-10
A	US 4 913 874 A (PINCHUK LEONID S ET AL) 3 April 1990 (1990-04-03) cited in the application the whole document ---	1,7-10
A	DE 34 17 149 A (PE PACK KUNSTSTOFF GMBH ;MDV PAPIERVEREDELUNG GMBH (DE); STEINACKER) 19 December 1985 (1985-12-19) cited in the application the whole document --- -/--	1,7-10



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 November 2000

Date of mailing of the international search report

08/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Puetz, C

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/FR 00/02197

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 35 42 148 A (INST MEKH METALLOPOLIMERNYCH S ;SP KT BJURO ANALITICESKOGO PRI (SU) 4 June 1987 (1987-06-04) the whole document ----	1,7-10
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199146 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 1991-332984 XP002135006 & BR 9 001 035 A (ITAP DIV CROMEX SA), 15 October 1991 (1991-10-15) cited in the application abstract ----	1,8,9
A	EP 0 749 128 A (AT & T CORP) 18 December 1996 (1996-12-18) the whole document ----	1,7-9
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198730 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1987-208200 XP002135007 & HU 42 124 A (MAGYAR SZENHIDROGENIPARI), 29 June 1987 (1987-06-29) abstract -----	1
A	DE 298 07 443 U (NAWROT HERMANN SPEZIALPAPGMBH) 20 August 1998 (1998-08-20) page 2, line 27 -page 3, line 18 ----	1-7
A	DD 274 038 A (IFA AUTOMOBILWERKE VEB) 6 December 1989 (1989-12-06) the whole document -----	1

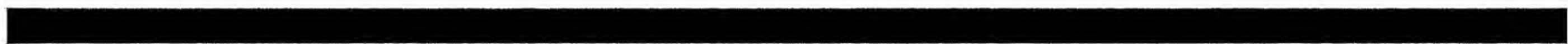
# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/02197

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4677177 A	30-06-1987	JP 1032311 B JP 1547591 C JP 61291984 A CA 1256687 A	30-06-1989 28-02-1990 22-12-1986 04-07-1989
US 4913874 A	03-04-1990	EP 0373256 A	20-06-1990
DE 3417149 A	19-12-1985	NONE	
DE 3542148 A	04-06-1987	WO 8607077 A CH 665845 A DK 34487 A FI 870270 A FR 2590910 A GB 2187466 A,B IN 165014 A NL 8520247 T SE 452770 B SE 8700096 A	04-12-1986 15-06-1988 22-01-1987 22-01-1987 05-06-1987 09-09-1987 29-07-1989 01-04-1987 14-12-1987 13-01-1987
BR 9001035 A	15-10-1991	NONE	
EP 0749128 A	18-12-1996	NONE	
HU 42124 A	29-06-1987	NONE	
DE 29807443 U	20-08-1998	NONE	
DD 274038 A	06-12-1989	NONE	



A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C09K3/10 C23F11/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C09K C23F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 677 177 A (SHIBANAI ICHIRO ET AL) 30 juin 1987 (1987-06-30) le document en entier ---	1,7-10
A	US 4 913 874 A (PINCHUK LEONID S ET AL) 3 avril 1990 (1990-04-03) cité dans la demande le document en entier ---	1,7-10
A	DE 34 17 149 A (PE PACK KUNSTSTOFF GMBH ;MDV PAPIERVEREDELUNG GMBH (DE); STEINACKER) 19 décembre 1985 (1985-12-19) cité dans la demande le document en entier ---	1,7-10
-/-		

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

1 novembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

08/11/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Puetz, C

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DE 35 42 148 A (INST MEKH METALLOPOLIMERNYCH S ; SP KT BJURO ANALITICESKOGO PRI (SU) 4 juin 1987 (1987-06-04) le document en entier ---	1,7-10
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199146 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 1991-332984 XP002135006 & BR 9 001 035 A (ITAP DIV CROMEX SA), 15 octobre 1991 (1991-10-15) cité dans la demande abrégé ---	1,8,9
A	EP 0 749 128 A (AT & T CORP) 18 décembre 1996 (1996-12-18) le document en entier ---	1,7-9
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198730 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1987-208200 XP002135007 & HU 42 124 A (MAGYAR SZENHIDROGENIPARI), 29 juin 1987 (1987-06-29) abrégé ---	1
A	DE 298 07 443 U (NAWROT HERMANN SPEZIALPAPGMBH) 20 août 1998 (1998-08-20) page 2, ligne 27 -page 3, ligne 18 ---	1-7
A	DD 274 038 A (IFA AUTOMOBILWERKE VEB) 6 décembre 1989 (1989-12-06) le document en entier -----	1

# RAPPORT RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs au ...membres de familles de brevets

Demar internationale No

PCT/FR 00/02197

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4677177 A	30-06-1987	JP 1032311 B JP 1547591 C JP 61291984 A CA 1256687 A	30-06-1989 28-02-1990 22-12-1986 04-07-1989
US 4913874 A	03-04-1990	EP 0373256 A	20-06-1990
DE 3417149 A	19-12-1985	AUCUN	
DE 3542148 A	04-06-1987	WO 8607077 A CH 665845 A DK 34487 A FI 870270 A FR 2590910 A GB 2187466 A, B IN 165014 A NL 8520247 T SE 452770 B SE 8700096 A	04-12-1986 15-06-1988 22-01-1987 22-01-1987 05-06-1987 09-09-1987 29-07-1989 01-04-1987 14-12-1987 13-01-1987
BR 9001035 A	15-10-1991	AUCUN	
EP 0749128 A	18-12-1996	AUCUN	
HU 42124 A	29-06-1987	AUCUN	
DE 29807443 U	20-08-1998	AUCUN	
DD 274038 A	06-12-1989	AUCUN	





—